

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月17日

C 07 D 307/54
307/46
307/68
C 09 K 19/34
19/46
G 02 F 1/13

7252-4C
7252-4C
7252-4C
6516-4H
6516-4H

審査請求 未請求 発明の数 7 (全17頁)

⑭ 発明の名称 フラン系液晶化合物、液晶中間体、液晶組成物およびそれらの製造方法

⑮ 特 願 昭61-105531

⑯ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑰ 発 明 者 里 中 初 神奈川県横浜市西区伊勢町3丁目133番地
⑱ 発 明 者 沢 田 豊 明 神奈川県逗子市池子3丁目12番18号
⑲ 出 願 人 神 奈 川 県 神奈川県横浜市中区日本大通1
⑳ 出 願 人 川崎化学工業株式会社 神奈川県川崎市中原区木月4丁目1448番地
㉑ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

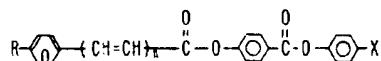
明 細 書

1. 発明の名称

フラン系液晶化合物、液晶中間体、
液晶組成物およびそれらの製造方法

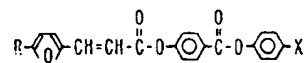
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式が



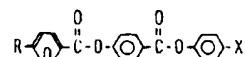
(式中Rは、炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、
nは1または0であり、Xはシアノ基、またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表されることを特徴とする液晶化合物。

(2) 一般式が



(式中Rは、炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、
Xはシアノ基、またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

(3) 一般式が



(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、
Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

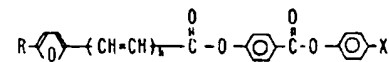
(4) Xがシアノ基である特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

(5) Xがフッ素原子である特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

(6) Xが塩素原子である特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

(7) Xが臭素原子である特許請求の範囲第1項記載の液晶化合物。

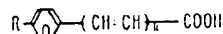
(8) 一般式が



(式中Rは、炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、
nは1または0であり、Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表

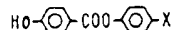
される化合物を一種以上含むことを特徴とする液晶組成物。

(9) 一般式が



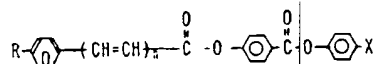
(式中Rは、炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基を示し、nは1または0である)で表される化合物と

一般式が



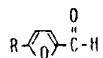
(式中Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表される化合物とを脱水剤の存在下で反応させて

一般式が



(式中R、Xおよびnは前記と同じ意味を示す)で表わされる化合物を得ることを特徴とする液晶化合物の製造方法。

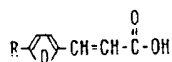
(10) 一般式が



(式中Rは炭素原子数 7~14の直鎖アルキル基を示す。)

で表わされる液晶中間体。

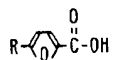
(12) 一般式が



(式中Rは炭素原子数 3~14の直鎖アルキル基を示す。)

で表わされる液晶中間体。

(13) 一般式が



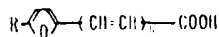
(式中Rは炭素原子数 7~14の直鎖アルキル基を示す。)

で表わされる液晶中間体。

3. 発明の詳細な説明

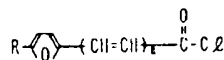
[発明の目的]

(産業上の利用分野)



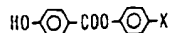
(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基を示し、nは1または0である)で表される化合物を塩基化剤で反応させて

一般式が



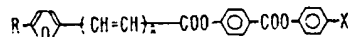
(式中Rおよびnは前記と同じ意味を示す)で表わされる酸塩化物とし次いで

一般式が



(式中Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表わされる化合物と反応させて

一般式が



(式中R、nはおよびXは前記と同じ意味を示す)で表わされる化合物を得ることを特徴とする液晶化合物の製造方法。

(11) 一般式が

本発明は広い温度範囲で液晶相を示す新規なフラン系液晶化合物、液晶中間体、この化合物を含む液晶組成物および前記液晶組成物の製造方法に関する。

(従来の技術)

液晶は電場や磁場の影響を受けて配向をかえて、光学的性質を顕著に変える性質があり、広く電気的表示装置に利用されている。このような表示装置に用いられる液晶に要求される性質は液晶温度範囲が広く、低粘性であること、誘電異方性が高く化学的に安定であること等が要求されている。

(発明が解決しようとする問題点)

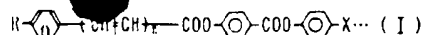
本発明は広い液晶温度範囲を有する新規なフラン系、液晶化合物、液晶中間体この化合物を含む液晶組成物および前記化合物の製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明の液晶化合物は

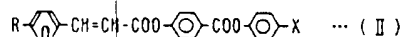
一般式



(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基を示し、nは1または0であり、Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表わされることを特徴とする。

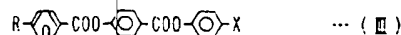
本発明に含まれる化合物としてはnが1の場合の

一般式



(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表わされる化合物と、nが0の場合の

一般式

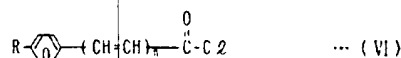


(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基、Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)の化合物が取り上げられる。

またこれらの製造方法は

物を塩素化剤と反応させて

一般式



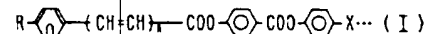
(式中Rおよびnは前記と同じ意味を示す)で表わされる酸塩化合物とし次いで

一般式



(式中Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表わされる化合物とを反応させて

一般式



(式中、R、nおよびXは前記と同じ意味を示す)で表わされる化合物を得る方法とがある。

次に上述した本発明の製造方法(1)、(2)

について詳細に説明する。

製造方法(1)

この方法において、脱水剤としてN-ヒドロキシ

(1)一般式



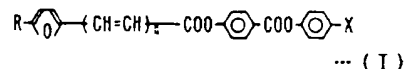
(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基を示しnは1または0である)で表わされる化合物と

一般式



(式中Xはシアノ基またはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子を示す)で表わされる化合物を脱水剤の存在下で反応させて

一般式



(式中R、nおよびXは前記と同じ意味を示す)化合物を得る方法と

あるいは

(2)一般式



(式中Rは炭素原子数 2~14の直鎖アルキル基を示し、nは1または0である)で表わされる化合物

フタルイミド、N,N'-ジサクシニイミジルカルボネイト、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられるが、特にN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いるM.Pravdicらの方法(J.Chem.Soc.4633,1964)が好ましい。また、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドは化合物(IV)5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸、あるいは5-n-アルキル-2-フランカルボン酸に対して等モル量を用い、ピリジンの存在下でジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の溶媒中で脱水反応させ、一段階で目的とする化合物を得ることができる。

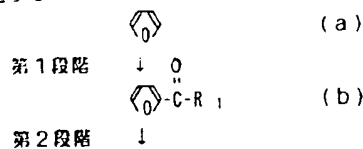
製造方法(2)

この方法において用いられる塩素化剤としては塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リン等が挙げられるが、特に反応後の処理の容易さから塩化チオニルが好ましい。

塩化チオニルを用いた場合には式(IV)5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸、あるいは5-n-アルキル-2-フランカルボン酸に対して過剰モル量を

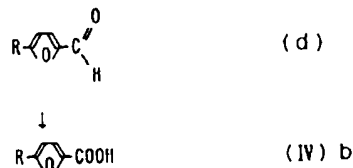
用いて運送させ、反応後、反応混合物を減圧下で溜去すればよい。式(VI)の5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸クロライドあるいは5-n-アルキル-2-フランカルボン酸クロライドと式(V)の4'-置換4-ヒドロキシベンゾエートとの反応はエチルエーテル、ベンゼン、酢酸エチル等の不活性溶媒中で行うが、特に溶解性の面から酢酸エチルが好ましい。また反応中に生ずる塩化水素を系外に除くため、ピリジン、トリエチルアミン等の塩基性物質を加えることが好ましい。反応後の生成物は、有機溶媒抽出、水洗、結晶化等の処理により目的とする化合物を得ることができる。

本発明で中間体として用いる式(IV)の5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸、あるいは5-n-アルキル-2-フリルカルボン酸は次の工程によって製造することができる。



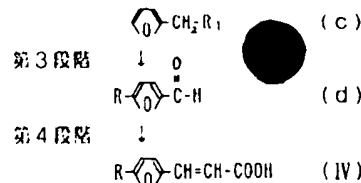
を溶媒として、5-n-アルキル-2-フランアルデヒドとマロン酸とを反応させるか、またはナトリウム存在下で5-n-アルキル-2-フランアルデヒドと酢酸メチルを運送して得られる5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸メチルをアルカリ加水分解して、式(IV) aの5-n-アルキル-2-フリルアクリル酸が製造される。

また(IV) bの5-n-アルキル-2-フランカルボン酸は次の工程によって製造することができる。



(式中Rは炭素原子数2~14の直鎖アルキル基を示す。)

すなわち、5-n-アルキル-2-フランアルデヒドの酸化銀または次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等による酸化によって製造される。



(式中Rは、炭素原子数2~14の直鎖アルキル基、R₁は、Rよりも炭素原子が1少ない直鎖アルキル基を示す)

第1段階では少量の過塩素酸を触媒として、フランとn-カルボン酸無水物とを反応させて式(b)のn-アルキル-2-フリルケトンが製造される。

第2段階ではn-アルキル-2-フリルケトンをエチレングリコール系溶媒の存在下で飽水ヒドラジンで還元することにより式(c)の2-n-アルキルフランが製造される。

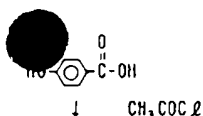
第3段階ではオキシ塩化リンを触媒として、2-n-アルキルフランとN,N-ジメチルホルムアミドとを反応させて式(d)の5-n-アルキル-2-フランアルデヒドが製造される。

第4段階では少量のピペリジンを含むピリジン

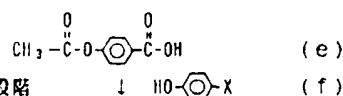
また本発明のもう一方の原料となる4'-置換フェニル-4-ヒドロキシベンゾエートは特開昭58-13560号の方法を改良した特開昭60-260935号の方法によって製造することができる。

(以下余白)

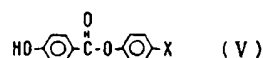
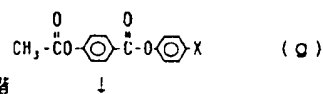
第1段階



第2段階



第3段階



(式中、Xはシアノ基、またはフッ素原子、塩素原子、もしくは臭素原子を示す)

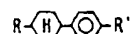
第1段階では4-ヒドロキシ安息香酸に塩化アセチルを反応させて(e)の4-アセトキシ安息香酸が製造される。

第2段階では、4-アセトキシ安息香酸に4-置換フェノール(4-シアノフェノール、4-フルオロフェノール、4-クロロフェノールおよび4-ブロモフェノール)を脱水剤の存在下で反応させて式(g)

はそれぞれ $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ 、

$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ のいずれかを表わす(但し、 m は1~10の整数)

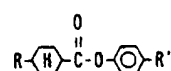
例示(5)



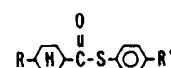
[式中Rは $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ を表わし、R'は $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-}$ 、

$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ のいずれかを表わす(ただし、 m は1~10の整数)]

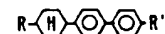
例示(6)



例示(7)



例示(8)

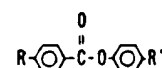


の4'-置換フェニル-4-アセトキシベンゾエートが製造される。

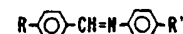
第3段階では4'-置換フェニル-4-アセトキシベンゾエートをアルコール溶媒中、塩酸で分解して(V)の4'-置換フェニル-4-アセトキシベンゾエートを製造することができる。

式(I)の化合物に混合して使用することのできる他の液晶化合物および非液晶化合物としては次のような化合物が例示される。

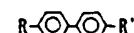
例示(1)



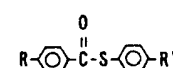
例示(2)



例示(3)

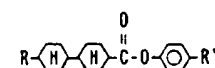


例示(4)



[例示(1)~(4)において式中RおよびR'

例示(9)

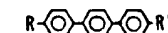


[例示(6)~(9)において式中Rは $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ を表わし、R'は $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-}$ 、

$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、

$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ のいずれかを表わす(ただし、 m は1~10の整数)]

例示(10)

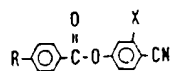


[式中RおよびR'はそれぞれ $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-}$ 、

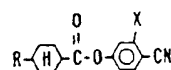
$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、

$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ のいずれかを表わす(但し、 m は1~10の整数)]

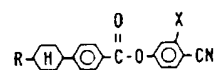
例示(11)



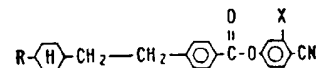
例示(12)



例示(13)

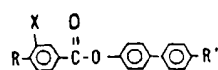


例示(14)



[例示(11)~(14)において式中Rはn-C_mH_{2m+1}-を表わし、XはF、Cl、Brのいずれかを表わす(ただし、mは1~10の整数)]

例示(15)



[式中RおよびR'はn-C_mH_{2m+1}-、n-C_mH_{2m+1}-O-を表わし、Xは-CNまたは-Brを表

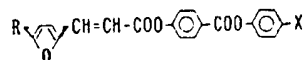
わす(但し、mは1~10の整数)]

(作用)

次に本発明の主な液晶化合物の物理的特性を第1表および第2表に示す。

(以下余白)

第1表

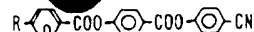


R	X	相転移温度(℃)
C ₂ H ₅	CN	138.5~140(C→N) 181.5(N→I)
n-C ₃ H ₇	CN	119~121(C→N) 147(N→I)
n-C ₄ H ₉	CN	132~134(C→N) 141(N→I)
n-C ₄ H ₉	F	107~108(C→I) 68.1(I→C)
n-C ₄ H ₉	Cl	102.5~104(C→I) 80(I→N)
n-C ₄ H ₉	Br	111.5~112.5(C→I) 77(I→N)
n-C ₅ H ₁₁	CN	94~96.5(C→N) 135(N→I)
n-C ₆ H ₁₃	CN	103.5~105(C→N) 131.5(N→I)

n-C ₇ H ₁₅	CN	95.5~96.5(C→N) 126.5(N→I)
n-C ₇ H ₁₅	F	82~83(C→I) 57(I→C)
n-C ₇ H ₁₅	Cl	97.5~99(C→I) 76(I→N)
n-C ₇ H ₁₅	Br	105~106.5(C→I) 75(I→N)
n-C ₈ H ₁₇	CN	105~106(C→N) 121(N→I)
n-C ₈ H ₁₇	CN	82~83.5(C→S) 114(C→N) 118(N→I)
n-C ₁₂ H ₂₅	CN	84~85.5(C→S) 117.5(S→I)

[表中の転移温度欄における()中のCは結晶相、Sはスメクチック液晶相、Nはネマチック液晶相、Iは等方性液体相、矢印は相転移を示す。以下同様]

第2表



R	相転移温度(℃)	
n-C ₃ H ₇	144~146(C→I)	125.5(I→C)
n-C ₄ H ₉	122~123(C→I)	117(I→N)
n-C ₅ H ₁₁	118.5~119(C→I)	115(I→N)
n-C ₆ H ₁₃	119~120(C→I)	110(I→N)
n-C ₇ H ₁₅	124~125(C→I)	111(I→C)
n-C ₈ H ₁₇	130~131(C→I)	105.5(I→C)

(実施例)

次に本発明を中間体製造例、実施例、配合例を以て具体的に説明する。

中間体製造例1

フラン34g(0.5モル)と無水酢酸51g(0.5モル)の混合物に攪拌下で60%過塩素酸10滴を室温で滴下して2時間攪拌した。この混合物を水200mlに加え、有機層を分離し、水酸化ナトリウム溶液で中和し、反応生成物を減圧下で蒸溜して第3表の1に掲げる化合物48.3gを得た。

中間体製造例2~8

前記例1に48.3gの無水酢酸の代わりに下記の化合物0.5モルをそれぞれ用いる以外は同様にして第3表の2~8に掲げる化合物を得た。

(C₂H₅CO)₂O(n-C₃H₇CO)₂O(n-C₄H₉CO)₂O(n-C₅H₁₁CO)₂O(n-C₆H₁₃CO)₂O(n-C₇H₁₅CO)₂O(n-C₈H₁₇CO)₂O

中間体製造例9

フラン68g(1モル)と無水ラウリン酸38.2g(0.1モル)の混合物に攪拌下で60%過塩素酸10滴を室温で滴下して2時間攪拌した。この混合物を水200mlに加え、200mlのエチルエーテルで抽出した。水酸化ナトリウム溶液で中和後、エチルエーテルを留去して生じた結晶を80%エタノールから再結晶して第3表の9に掲げる化合物18.5gを得た。

第3表

中間体製造例	R	収率 %	融点 ℃	NMR (CDCl ₃)
1	CH ₃	87.8	78~79 /26	(δ, CC2) 2.49 (s, 3H, CH ₃) 6.54 (q, 1H, Ha) 7.19 (q, 1H, Ha) 7.59 (q, 1H, Ha) 1.16 (t, 3H, CH ₃) 2.80 (q, 2H, CH ₂ -) 6.48 (q, 1H, Ha) 7.08 (q, 1H, Ha) 7.48 (q, 1H, Ha) 1.01 (t, 3H, CH ₃) 1.78 (m, 2H, CH ₂ -) 2.88 (t, 2H, CH ₂ -) 6.43 (q, 1H, Ha) 7.07 (q, 1H, Ha) 7.48 (q, 1H, Ha) 0.93 (t, 3H, CH ₃) 1.22 ~ 1.88 (m, 4H, CH ₂ -) 2.75 (t, 2H, CH ₂ -) 6.48 (q, 1H, Ha) 7.08 (q, 1H, Ha) 7.47 (q, 1H, Ha) 0.92 (t, 3H, CH ₃) 1.25 ~ 1.45 (m, 4H, CH ₂ -) 1.66 (m, 2H, CH ₂ -) 2.75 (t, 2H, CH ₂ -) 6.47 (q, 1H, Ha) 7.07 (q, 1H, Ha) 7.48 (q, 1H, Ha)
2	C ₂ H ₅	86.3	94~95 /30	
3	n-C ₃ H ₇	85.2	107~108 /40	
4	n-C ₄ H ₉	84.8	120~121 /29	
5	n-C ₅ H ₁₁	86.3	152~153.5 /65	

中間体製造例10

2-アセチルフラン55g(0.5)モル、グリセロール 300mlと混合し、80%ヒドラジン 15mlを徐々に加えた。この混合物30分間還流した後60℃に冷却し、水酸化カリウム 107gを加え、さらに3時間還流した後蒸溜した。蒸溜物の有機層を分離し、10%塩酸で過剰のヒドラジンを除き、水洗後無水塩化カルシウムで乾燥し、反応生成物を蒸溜して第4表の10に掲げる化合物40.9gを得た。

中間体製造例11~16

中間体製造例10における2-アセチルフランに代えて下記の化合物 0.5モルをそれぞれ用いる以外は同製造例と同様にして第4表の11~16に掲げる化合物を得た。

(以下余白)

中間体製造例番号

10

11

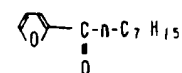
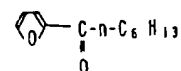
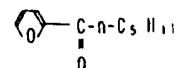
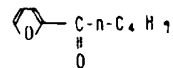
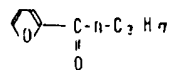
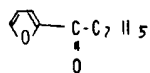
12

13

中間体製造例番号

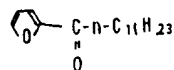
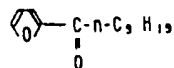
18

中間体製造例番号	R	収率 %	沸点 ℃/mmHg	NMR (δ , CCl ₄)
6	n-C ₈ H ₁₇	82.8	150~151.5 /26	0.91 (t, 3H, -CH ₃) 1.26 ~ 1.48H (m, 6H, -CH ₂ -) 1.67 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.74 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.47 (q, 1H, H _b) 7.08 (q, 1H, H _a) 7.47 (q, 1H, H _c)
7	C ₇ H ₁₅	81.5	159~160 /26	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.26 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.67 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.73 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.48 (q, 1H, H _b) 7.07 (q, 1H, H _a) 7.47 (q, 1H, H _c)
8	n-C ₉ H ₁₉	83.4	153~154 /5.5	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.24 (s, 12H, -CH ₂ -) 1.67 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.73 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.48 (q, 1H, H _b) 7.07 (q, 1H, H _a) 7.47 (q, 1H, H _c)
9	n-C ₁₁ H ₂₃	74.0	(融点) 30~31	0.88 (t, 3H, -CH ₃) 1.26 (s, 16H, -CH ₂ -) 1.72 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.81 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.52 (q, 1H, H _b) 7.17 (q, 1H, H _a) 7.56 (q, 1H, H _c)



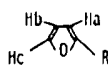
中間体製造例17~18

中間体製造例10における2-アセチルフランに代えて下記の化合物 0.5モルをそれぞれ用い、エチレングリコールに代えてジエチレングリコール 300mlをそれぞれ用いる以外は同製造例と同様にして第4表の17、18に掲げる化合物を得た。



(以下余白)

第4表



中間体製造例番号	R	収率 %	沸点 ℃/mmHg	NMR (δ , CCl_4)
10	C_2H_5	85.2	93~93.5	1.29 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 2.81 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.84 (q, 1H, Ha) 6.11 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)
11	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	87.8	117~118	0.97 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.63 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.57 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.82 (q, 1H, Ha) 6.10 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)
12	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	83.4	140.5~141.5	0.93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.18 ~ 1.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 2.58 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.81 (q, 1H, Ha) 6.09 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)
13	$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	85.8	170~171	0.90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.24 ~ 1.45 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.57 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.81 (q, 1H, Ha) 6.10 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)

中間体製造例番号	R	収率 %	沸点 ℃/mmHg	NMR (δ , CCl_4)
18	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	70.5	137~138℃ /4	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.24 (s, 18H, $-\text{CH}_2-$) 1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.55 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.82 (q, 1H, Ha) 6.09 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)

(以下 余 白)

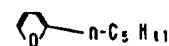
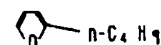
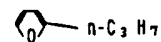
中間体製造例番号	R	収率 %	沸点 ℃/mmHg	NMR (δ , CCl_4)
14	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	86.0	187~188	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.21 ~ 1.47 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$) 1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.56 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.81 (q, 1H, Ha) 6.09 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)
15	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	86.3	106~108℃ /30	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.27 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$) 1.60 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.55 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.81 (q, 1H, Ha) 6.09 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)
16	$n\text{-C}_9\text{H}_{17}$	84.8	119~120℃ /26	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.25 (s, 10H, $-\text{CH}_2-$) 1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.56 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.81 (q, 1H, Ha) 6.10 (q, 1H, Hb) 7.13 (q, 1H, Hc)
17	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	80.3	130~131℃ /10	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.24 (s, 14H, $-\text{CH}_2-$) 1.60 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.55 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 5.82 (q, 1H, Ha) 6.10 (q, 1H, Hb) 7.12 (q, 1H, Hc)

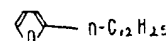
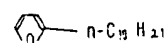
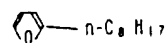
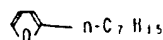
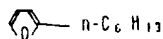
中間体製造例19

2-アセチルフラン28.8g (0.3モル)とN、N-ジメチルホルムアミド43.9gの混合物にオキシ塩化リン55.2gを徐々に滴下した後、80℃で1時間加熱した。水に加え、酢酸ナトリウム溶液で中和した後、有機層を分離した。無水芒硝で乾燥後減圧蒸留して第5表の19に掲げる化合物28.0gを得た。

中間体製造例20~26

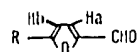
中間体製造例19における2-アセチルフランにかえて下記の化合物 0.3モルをそれぞれ用いる以外は同製造例と同様にして第5表の20~26に掲げる化合物を得た。





(以下余白)

第 5 表



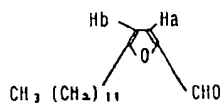
中間体製造例番号	R	収率 %	沸 点 ℃ / mmHg	N M R (δ , CCl_4)
19	C_6H_5	75.3	113~114 /50	1.30 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 2.76 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.25 (d, 1H, H_b) 7.18 (d, 1H, H_a) 9.52 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
20	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	76.5	110~111 /24.5	0.98 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.65 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
21	$\text{n-C}_6\text{H}_9$	78.2	120~121 /21	0.94 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.21 ~ 1.87 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
22	$\text{n-C}_9\text{H}_{11}$	74.3	133~134.5 /20	0.90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.26 ~ 1.46 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.67 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.11 (d, 1H, H_b) 6.99 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)

中間体製造例番号	R	収率 %	沸 点 ℃ / mmHg	N M R (δ , CCl_4)
23	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	70.5	150~150.5 /23.5	0.89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.20 ~ 1.44 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$) 1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
24	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	80.2	156~157 /19	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.28 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$) 1.60 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
25	$\text{n-C}_7\text{H}_{17}$	79.5	136~138℃ /6	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.20 (s, 10H, $-\text{CH}_2-$) 1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)
26	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	81.3	161~162.5 /4	0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.25 (s, 14H, $-\text{CH}_2-$) 1.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.12 (d, 1H, H_b) 7.00 (d, 1H, H_a) 9.41 (s, 1H, $-\text{CHO}$)

*は CDCl_3 の中での測定値である。

中間体製造例 27

2-ドデシルフラン47.2g(0.2 モル)とN,N-ジメチルホルムアミド50gの混合物にオキシ塩化リン36.8gを徐々に滴下した後80℃で1時間加熱した。水に加え、酢酸ナトリウム溶液で中和した後生じた結晶をエタノールから再結晶して下記の化合物34.5gを得た。収率65.3%。融点34℃。

NMR(δ , CCl_4)

0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
1.24 (s, 18H, $-\text{CH}_2-$)
1.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
6.12 (d, 1H, H_b)
7.00 (d, 1H, H_a)
9.41 (d, 1H, $-\text{CHO}$)

中間体製造例 28

5-エチル-2-フランアルデヒド12.4g(0.1 モル)

中間体製造例番号

31

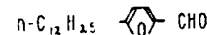
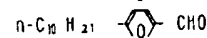
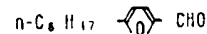
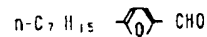
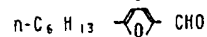
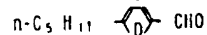
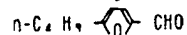
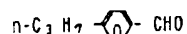
32

33

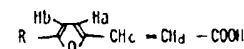
マロン酸 (0.15モル)、ピリジン50mlおよび
ピペリジン1mlの混合物を2時間還流した後塩酸
を含む水中に投入して生じた結晶を50%エタノ
ールから再結晶させて第6表の28に掲げる化合
物11.4gを得た。

中間体製造例29～36

中間体製造例28における5-エチル-2-フラン
アルデヒド0.1モルに代えて下記の化合物0.1モ
ルを各々用いる以外は同製造例と同様にして第6
表の29～36に掲げる化合物を得た。



第6表



中間体製 造例番号	R	収率 %	融 点 ℃	N M R (δ , CDCl_3)
28	C_2H_5	66.7	132~133	1.27 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 2.71 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.24 (d, 1H, H_d) 6.58 (d, 1H, H_a) 7.47 (d, 1H, H_c) 8.78 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
29	$n-C_3H_7$	69.5	101	0.98 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.65 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 9.04 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
30	$n-C_4H_9$	70.8	86~86.5	0.94 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.20 ~ 1.84 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 2.67 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.46 (s, 1H, $-\text{COOH}$)

中間体製 造例番号	R	収率 %	融 点 ℃	N M R (δ , CDCl_3)
31	$n-C_5H_{11}$	73.1	95	0.91 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.25 ~ 1.45 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 1.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.83 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
32	$n-C_6H_{13}$	71.5	84~85	0.89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.25 ~ 1.43 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$) 1.67 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.22 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 9.02 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
33	$n-C_7H_{15}$	75.3	97	0.89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.31 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$) 1.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.22 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.76 (s, 1H, $-\text{COOH}$)

中間体製 造例番号	R	収率 %	融 点 ℃	N M R (δ , CDCl_3)
34	$n-C_8H_{17}$	73.6	92~93	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.29 (s, 10H, $-\text{CH}_2-$) 1.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.84 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
35	$n-C_9H_{19}$	75.6	97~97.5	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.27 (s, 14H, $-\text{CH}_2-$) 1.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.85 (s, 1H, $-\text{COOH}$)
36	$n-C_{10}H_{21}$	72.5	101	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$) 1.27 (s, 18H, $-\text{CH}_2-$) 1.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 2.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$) 6.10 (d, 1H, H_b) 6.23 (d, 1H, H_d) 6.57 (d, 1H, H_a) 7.44 (d, 1H, H_c) 8.85 (s, 1H, $-\text{COOH}$)

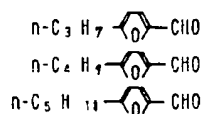
中間体製造例37

5-エチル-2-フランアルデヒド 0.2 (0.05モル)
 をエタノール40mlに溶かし、これに硝酸銀18.6g
 を水40mlに溶かした溶液を加えた。この混合物に
 水酸化ナトリウム10gを水300mlに溶かした溶液
 を滴下した。滴下終了後さらに1時間攪拌を続行
 した後生じた酸化銀を濾過した。濾液を約100ml
 に蒸発濃縮し、6N塩酸で酸性にした。生じた沈澱
 を50%エタノールから再結晶して第7表の37に
 掲げる化合物 6.0gを得た。

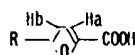
中間体製造例38~45

中間体製造例37における5-エチル-2-フラン
 アルデヒド 0.05 モルに代えて下記の化合物

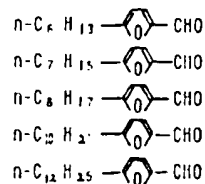
0.05 モルを各々用いる以外は同製造例と同様に
 して第7表の38~45に掲げる化合物を得た。



第7表



中間体製造例番号	R	収率 %	融点 °C	NMR (δ, CDCl ₃)
37	C ₂ H ₅	85.7	95	1.29 (t, 3H, -CH ₃) 2.75 (q, 3H, -CH ₂ -) 6.18 (d, 1H, H _b) 7.25 (d, 1H, H _a) 8.96 (s, 1H, -COOH)
38	n-C ₃ H ₇	87.0	65	0.98 (t, 3H, -CH ₃) 1.73 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.70 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.18 (d, 1H, H _b) 7.25 (d, 1H, H _a) 9.48 (s, 1H, -COOH)
39	n-C ₄ H ₉	89.2	73	0.94 (t, 3H, -CH ₃) 1.19 ~ 1.86 (m, 4H, -CH ₂ -) 2.72 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.34 (s, 1H, -COOH)
40	n-C ₅ H ₁₁	91.5	62~62.5	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.25 ~ 1.45 (m, 4H, -CH ₂ -) 1.71 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.72 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.54 (d, 1H, -COOH)



(以下余白)

中間体製造例番号
45

中間体製造例番号	R	収率 %	融点 °C	NMR (δ, CDCl ₃)
41	n-C ₆ H ₁₃	90.8	68~68.5	0.89 (t, 3H, -CH ₃) 1.23 ~ 1.44 (m, 6H, -CH ₂ -) 1.69 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.72 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.25 (s, 1H, -COOH)
42	n-C ₇ H ₁₅	85.3	58~59	0.88 (t, 3H, -CH ₃) 1.31 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.69 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.71 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.78 (s, 1H, -COOH)
43	n-C ₇ H ₁₇	78.5	73	0.88 (t, 3H, -CH ₃) 1.30 (s, 10H, -CH ₂ -) 1.70 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.72 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.35 (s, 1H, -COOH)
44	n-C ₈ H ₂₁	68.3	78~78.5	0.88 (t, 3H, -CH ₃) 1.27 (s, 14H, -CH ₂ -) 1.70 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.72 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.17 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.87 (s, 1H, -COOH)

中間体製造例番号	R	収率 %	融点 °C	NMR (δ, CDCl ₃)
45	n-C ₁₁ H ₂₃	65.2	86~86.5	0.88 (t, 3H, -CH ₃ -) 1.26 (s, 18H, -CH ₂ -) 1.70 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.71 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.16 (d, 1H, H _b) 7.24 (d, 1H, H _a) 8.27 (s, 1H, -COOH)

(以下余白)

白)

次に液晶材料製造の実施例について記載する。

実施例1

5-プロピル -2-フリルアクリル酸 0.90 g
(0.005モル)と 4'-シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 1.20 g (0.005モル)とをピリジン 5mlを含むジクロロメタン60mlに溶解した。

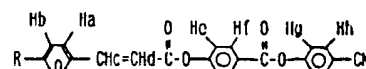
次に N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド

1.04 g (0.005モル)を加えて攪拌し、一夜静置した。生成した尿素体を濾別し、濾液の溶媒を溜去した。メタノールを加えて加熱溶解し、冷却して得た結晶をメタノールで再結晶して第8表の1の化合物 1.90 gを得た。

実施例2~6

実施例1における5-プロピル -2-フリルアクリル酸 0.005モルに代えて下記の化合物 0.005モルを用いた以外は実施例1と同様にして第8表の2~6に挙げる化合物を得た。

第8表



実施例番号	R	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
1	n-C ₃ H ₇	94.8	1.00 (t, 3H, -CH ₃ -) 1.73 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.68 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.15 (d, 1H, H _b) 6.42 (d, 1H, H _d) 6.64 (d, 1H, H _a) 7.34 (d, 2H, H _e) 7.37 (d, 1H, H _g) 7.57 (d, 1H, H _c) 7.73 (d, 2H, H _h) 8.22 (d, 2H, H _f)
2	n-C ₅ H ₁₁	60.6	0.90 (t, 3H, -CH ₃ -) 1.27 ~ 1.44 (m, 4H, -CH ₂ -) 1.70 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.69 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, H _b) 6.41 (d, 1H, H _d) 6.64 (d, 1H, H _a) 7.34 (d, 2H, H _e) 7.37 (d, 2H, H _g) 7.57 (d, 1H, H _c) 7.73 (d, 2H, H _h) 8.22 (d, 2H, H _f)

(以下余白)

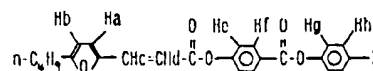
実施例番号	R	収率 (%)	NMR (δ , CDCl_3)
3	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	70.0	0.90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.22 ~ 1.45 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)
			1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			2.69 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.15 (d, 1H, Hb)
			6.41 (d, 1H, Hd)
			6.64 (d, 1H, Ha)
			7.34 (d, 2H, He)
			7.37 (d, 2H, Hg)
			7.56 (d, 1H, Hc)
4	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	80.7	0.89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.30 (s, 10H, $-\text{CH}_2-$)
			1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.14 (d, 1H, Hb)
			6.42 (d, 1H, Hd)
			6.64 (d, 1H, Ha)
			7.34 (d, 2H, He)
			7.37 (d, 2H, Hg)
			7.56 (d, 1H, Hc)

実施例番号	R	収率 (%)	NMR (δ , CDCl_3)
5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	64.9	0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.29 (s, 14H, $-\text{CH}_2-$)
			1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			2.69 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.14 (d, 1H, Hb)
			6.42 (d, 1H, Hd)
			6.64 (d, 1H, Ha)
			7.34 (d, 2H, He)
			7.37 (d, 2H, Hg)
			7.57 (d, 1H, Hc)
6	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	58.2	0.85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.28 (s, 18H, $-\text{CH}_2-$)
			1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			2.69 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.14 (d, 1H, Hb)
			6.42 (d, 1H, Hd)
			6.64 (d, 1H, Ha)
			7.35 (d, 2H, He)
			7.37 (d, 2H, Hg)
			7.56 (d, 1H, Hc)

実施例番号
9
10

- 51 -

第9表

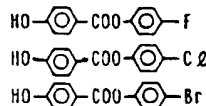


実施例7

5-ブチル-2-フリルアクリル酸 0.97 g (0.005モル)と4'-シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 1.20 g (0.005モル)とをビロジン 5mlを含むジクロロメタン60mlに溶解した。次にN,N'-ジシクロヘキシルカルボジミド 1.04 g (0.005モル)を加えて攪拌して、一夜静置した。生成したに尿素体を経別し、濾液の溶媒を溜去した。メタノールを加えて加熱溶解し、冷却して得た結晶をメタノールで再結晶して第9表の7に掲げる化合物 1.85 gを得た。

実施例8~10

実施例7における4'-シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 0.005モルに代えて下記の化合物 0.005モルを用いた以外は実施例7と同様にして第9表の8~10に掲げる化合物を得た。



実施例番号	X	収率 (%)	NMR (δ , CDCl_3)
7	CN	89.2	0.96 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.22 ~ 1.85 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)
			2.70 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.14 (d, 1H, Hb)
			6.42 (d, 1H, Hd)
			6.64 (d, 1H, Ha)
			7.34 (d, 2H, He)
			7.37 (d, 2H, Hg)
			7.56 (d, 1H, Hc)
			7.73 (d, 2H, Hh)
8	F	56.9	0.96 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)
			1.22 ~ 1.85 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)
			2.70 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)
			6.14 (d, 1H, Hb)
			6.42 (d, 1H, Hd)
			6.63 (d, 1H, Ha)
			7.10 ~ 7.36 (m, 6H, He, Hg および Hh)
			7.56 (d, 1H, Hc)
			8.23 (d, 2H, Hf)

実施例番号
11
12

C₂)

実施例 番号	X	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
9	C ₂	76.3	0.96 (t, 3H, -CH ₃) 1.21 ~ 1.85 (m, 4H, -CH ₂ -) 2.70 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.42 (d, 1H, Hd) 6.63 (d, 1H, Ha) 7.18 (d, 2H, Hg) 7.32 (d, 2H, He) 7.38 (d, 2H, Hh) 7.55 (d, 1H, Hc) 8.22 (d, 2H, Hf)
10	Br	80.2	0.96 (t, 3H, -CH ₃) 1.21 ~ 1.85 (m, 4H, -CH ₂ -) 2.70 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.42 (d, 1H, Hd) 6.63 (d, 1H, Ha) 7.12 (d, 2H, Hg) 7.32 (d, 2H, He) 7.54 (d, 2H, Hh) 7.55 (d, 1H, Hc) 8.22 (d, 2H, Hf)

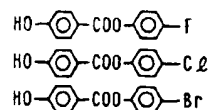
実施例 7

5-ヘプチル-2-フリルアクリル酸 1.18 g

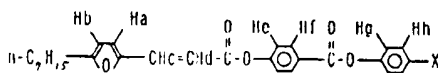
(0.005モル)と4'-シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 1.20 g (0.005モル)とをピリシン 5mlを含むジクロロルタン60mlに溶解した。次にN,N'-ジシクロヘキシルカルボジミド 1.04 g (0.005モル)を加えて攪拌して、一夜静置した。生成した尿素体を濾別し、濾液の溶媒を溜去した。メタノールを加えて加熱溶解し、冷却して得た結晶をメタノールで再結晶して第10表の11に掲げる化合物を1.6gを得た。

実施例 12~14

実施例11における4'-シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 0.005モルに代えて下記の化合物 0.005モルを用いた以外は実施例11と同様にして第10表の12~14に掲げる化合物を得た。



第 10 表



実施例 番号	R	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
11	CN	70.0	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.33 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.71 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.69 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.41 (d, 1H, Hd) 6.64 (d, 1H, Ha) 7.34 (d, 2H, He) 7.37 (d, 2H, Hg) 7.56 (d, 1H, Hc) 7.72 (d, 2H, Hh) 8.22 (d, 2H, Hf)
12	F	53.3	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.33 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.69 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.69 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.42 (d, 1H, Hd) 6.63 (d, 1H, Ha) 7.09 ~ 7.36 (m, 6H, He, Hg および Hh) 7.56 (d, 1H, Hc) 8.23 (d, 2H, Hf)

実施例 番号	X	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
13	C ₂	54.9	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.32 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.69 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.69 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.42 (d, 1H, Hd) 6.63 (d, 1H, Ha) 7.17 (d, 2H, Hg) 7.32 (d, 2H, He) 7.39 (d, 2H, Hh) 7.55 (d, 1H, Hc) 8.22 (d, 2H, Hf)
14	Br	64.2	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.33 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.69 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.69 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.14 (d, 1H, Hb) 6.41 (d, 1H, Hd) 6.63 (d, 1H, Ha) 7.12 (d, 2H, Hg) 7.32 (d, 2H, He) 7.54 (d, 2H, Hh) 7.56 (d, 1H, Hc) 8.22 (d, 2H, Hf)

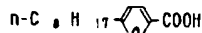
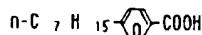
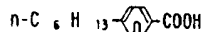
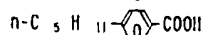
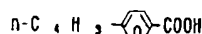
実施例15

5-プロピル -2-フランカルボン酸 0.77 g (0.005モル) と 4' - シアノフェニル4-ヒドロキシベンゾエート 1.20g (0.005モル) とをピリジン 5ml を含むジクロロメタン60ml に溶解した。

次に N,N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.04 g (0.005モル) を加えて攪拌して一夜静置した。生成した尿素体を濾別し、濾液の溶媒を溜去した。メタノールを加えて加熱溶解し、冷却して得た結晶をメタノールで再結晶して、第11表の15に掲げる化合物 1.75 g を得た。

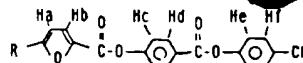
実施例16~20

実施例15における5-プロピル -2-フランカルボン酸 0.005モルに代えて下記の化合物 0.005モルを用いた以外は同実施例と同様にして第11表の16~20に掲げる化合物を得た。



実施例番号	R	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
18	$n-C_4H_9$	74.3	0.90 (t, 3H, -CH ₃) 1.25 ~ 1.45 (m, 6H, -CH ₂ -) 1.72 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.76 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.24 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.39 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)
19	$n-C_7H_{15}$	92.2	0.89 (t, 3H, -CH ₃) 1.33 (s, 8H, -CH ₂ -) 1.73 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.76 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.24 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.40 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)
20	$n-C_7H_{15}$	91.7	0.89 (t, 3H, -CH ₃) 1.30 (s, 10H, -CH ₂ -) 1.72 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.75 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.24 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.40 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)

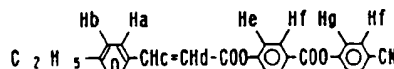
第11



実施例番号	R	収率 (%)	NMR (δ, CDCl ₃)
15	$n-C_3H_7$	93.3	1.01 (t, 3H, -CH ₃) 1.76 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.74 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.25 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.40 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)
16	$n-C_5H_9$	61.7	0.96 (t, 3H, -CH ₃) 1.22 ~ 1.88 (m, 4H, -CH ₂ -) 2.76 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.24 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.39 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)
17	$n-C_7H_{11}$	74.4	0.92 (t, 3H, -CH ₃) 1.27 ~ 1.46 (m, 4H, -CH ₂ -) 1.73 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.76 (t, 2H, -CH ₂ -) 6.24 (d, 1H, Hb) 7.35 (d, 1H, Ha) 7.38 (d, 2H, He) 7.40 (d, 2H, Hc) 7.74 (d, 2H, Hf) 8.25 (d, 2H, Hd)

実施例21

5-エチル -2-フリルアクリル酸 0.83 g (0.005モル) に塩化チオニル4ml を加えて30分間還流した。その後、過剰の塩化チオニルを減圧下で溜去した。次に得られた反応生成物を冷却してエチルエーテル30ml を加えた。この溶液を 4' - シアノフェニル 4-ヒドロキシベンゾエート 1.2g (0.005モル) を含むピリジン10ml と酢酸エチル50ml との混合液に滴下後、室温で一夜放置した。この反応液を希塩酸、水、希苛性ソーダ溶液、水の順に処理した。酢酸エチルを溜去後、メタノールから結晶化して下記の化合物 0.50g を得た。
収率26.0%



NMR (δ, CDCl₃)

1.29 (t, 3H, -CH₃)
2.74 (q, 2H, -CH₂-)
6.16 (d, 1H, Hb)
6.43 (d, 1H, Hd)

6.6 (d, 1H, Ha)

7.35 (d, 2H, He)

7.37 (d, 2H, Hg)

7.57 (d, 1H, Hc)

7.74 (d, 2H, Hh)












8.23 (d, 2H, Hf)

配合例

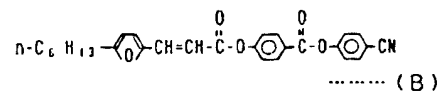
次に本発明による液晶化合物を従来から知られている液晶組成物に添加してなる液晶組成物についての実施例を示す。

下記、液晶組成物(A)は72.5℃(N→I)まで液晶相をまし、結晶化温度(N→C)は0℃以下である。

(A)の組成

$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ —  —  —CN	43% (重量)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$ —  —  —CN	17% (重量)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ —  —  —CN	13% (重量)
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ —  —  —CN	17% (重量)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ —  —  —  —CN	10% (重量)

(A)に得られた下記の化合物(B)を5%、10%、15%、になるように加えた。



結果は第12表に示すような特性をもつ使用可能な液晶組成物が得られた。

第12表

組成物 (重量%)		相転移温度 (℃)	
A	B	N→I	N→C
100	0	72.5	0以下
95	5	75.1	0以下
90	10	77.6	0以下
85	15	79.6	0以下

[発明の効果]

本発明により新規なフラン環を持つ液晶中間体、液晶化合物、液晶組成物を得ることができた。またこれらの液晶組成物は第1表の代表例を示したように広い液晶温度範囲を持つことが判った。